

Wolfgang Pluschke, Dortmund

## **Einsatz elektrochemischer Sauerstoffmeßsonden bei der Stahlerzeugung**

Bericht Nr. 224 des Ausschusses für metallurgische Grundlagen des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute\*)

Messung der Sauerstoffbewegung in Stahlschmelzen mit elektrochemischen Sonden. Folgerungen aus den bisher gesammelten Erfahrungen. Sauerstoffgehalte von LD-Schmelzen. Ausbringen an Aluminium beim Konverterabstich. Messung des Gehaltes an löslichem Aluminium in Pfannenschmelzen. Kontinuierliche Sauerstoffmessungen.

## **Application of oxygen concentration cells to steelmaking processes**

Following oxygen in steelmelts with electrochemical probes. Experiences and conclusions. Oxygen content of LD-melts. Yield of aluminum during tapping of converter. Determination of soluble aluminum in teeming ladles. Continuous measurement of oxygen concentration.

## **Emploi de sondes électrochimiques pour mesurer la concentration de l'oxygène lors de l'élaboration de l'acier**

Mesure du mouvement de l'oxygène dans bains d'acier à l'aide de sondes électrochimiques. Expériences et conclusions. Teneurs en oxygène de bains LD. Mise au mille de l'aluminium lors de la coulée du convertisseur. Détermination de l'aluminium soluble dans poches de coulée. Mesure continue de la concentration de l'oxygène.

Eine weitgehende Automatisierung und Optimierung der Stahlerzeugungsverfahren wird in Zukunft nur möglich sein, wenn es gelingt, neuartige Analysenmethoden zu entwickeln, die die momentane Zusammensetzung der Stahlschmelze entweder unmittelbar oder zumindest mit einer dem Verfahrensablauf angepaßten Geschwindigkeit liefern. Dies gilt in erster Linie für das Element Sauerstoff, das die meisten Reaktionen in Stahlschmelzen unmittelbar steuert oder weitgehend beeinflußt.

In der Sauerstoffanalytik sind in der letzten Zeit wesentliche Fortschritte erzielt worden: Nach aufwendigen Entwicklungsarbeiten stehen heute elektrochemische Sauerstoffkonzentrationszellen zur Verfügung, die bei industrieller Großzahlfertigung in ihrem Funktionsverhalten so weit ausgereift sind, daß sie in den Stahlwerksbetrieben ohne Schwierigkeiten eingesetzt werden können<sup>1) bis 3)</sup>. Das Meßergebnis – die Zellen-EMK und die Temperatur oder die aus beiden Meßwerten abgeleitete Sauerstoffaktivität – liegt in rd. 20 bis 30 s vor. Die Meßerfolgsrate ist bei guten Zellenfabrikaten durchschnittlich 95 %. Bei Mehrfachmessungen in homogenen Stahlschmelzen weisen die Ergebnis-

\*) Gemeinschaftsbericht des Arbeitskreises „EMK-Messungen“. – Auszugsweise vorge-tragen während des Internationalen Eisenhütten technischen Kongresses am 18. Mai 1976 in Brüssel.

se Abweichungen von meist nicht mehr als  $\pm 5\%$  untereinander auf, solange der Sauerstoffgehalt die Grenze von rd. 50 ppm nicht unterschreitet. Bei kleineren Sauerstoffaktivitäten wird die Streuung größer<sup>4)</sup>.

Die elektrochemische Sauerstoffmessung ist ihrer Natur nach eine Aktivitätsbestimmung; daraus ergeben sich ganz neue Ansatzpunkte für die weitere Entwicklung der Stahlmetallurgie. Der erzielte Fortschritt ermöglicht

- die unmittelbare Kurzzeitmessung des für die Stahlerzeugung wichtigsten Elementes in seinem metallurgisch wirksamen, das heißt gelösten Zustand ohne Probenahme und
- die Bestimmung des Oxidgehaltes der Schmelze durch Vergleich der konventionellen Analyse (Gesamtgehalt an Sauerstoff) mit der elektrochemischen Methode (gelöster Anteil).

Die Ergebnisse elektrochemischer Sauerstoffmessungen haben verständlicherweise Unzulänglichkeiten in der Verfahrenstechnik der Stahlerzeugung besonders deutlich werden lassen. Die bisher gesammelten Erfahrungen lauten zusammengefaßt:

- Bei dem gegenwärtigen Stand der Prozeßtechnik wird die Sauerstoffbewegung in Stahlschmelzen nicht ausreichend beherrscht. Dies gilt in erster Linie für das LD-Verfahren.
- Die Homogenität von Stahlschmelzen kann nicht als gegeben vorausgesetzt werden. Bei großen Umsatzgeschwindigkeiten sind große Stoffströme die Ursache von Phaseninhomogenitäten.
- In den Stahlwerken müssen die Eingriffsmöglichkeiten in den betrieblichen Verfahrensablauf zur Korrektur der Schmelzenzusammensetzung wesentlich vermehrt und verbessert werden.

Diese summarischen Feststellungen sollen im folgenden an einigen Beispielen weiter erläutert werden.

### Elektrochemische Sauerstoffmessungen in Konvertern

Elektrochemische Sauerstoffmessungen in liegenden LD-Konvertern sind häufig durchgeführt worden<sup>5)</sup> bis<sup>10)</sup>. Dabei erhebt sich die Frage, zu welchem Zeitpunkt nach Umlegen des Konverters ein repräsentativer Sauerstoffwert für die gesamte Schmelze reproduzierbar gemessen werden kann. Erfahrungsgemäß sollte das Zeitintervall von Blasen bis zur Messung mehr als 2 min betragen. Eine Überprüfung der Schmelzenhomogenität wurde nach folgender Methode durchgeführt: 2 min nach Blasen wurde im liegenden Konverter eine erste Messung, darauf nach mehrfacher Schwenken des Konverters eine zweite Messung vorgenommen. Die Ergebnisse sind in *Bild 1* dargestellt<sup>10)</sup>. Die Abweichung zwischen erster und zweiter Messung ist rd.  $\pm 100$  ppm Sauerstoff. Dieser Wert ist viel größer als der Meßfehler der elektrochemischen Zelle. Bei einer Eintauchtiefe von rd. 30 cm in die Stahlschmelze führt die erste Messung meist zu einem höheren Sauerstoffgehalt als die zweite Messung. Dieser Befund kann so gedeutet werden, daß einmal durch die Schwenkbewegung ein weiteres Auskochen einsetzt und zum anderen sauerstoffreichere Schmelzenschichten in Schlackennähe mit sauerstoffärmeren Schichten durchmischt werden. Der durch Schmelzeninhomogenitäten eingebrachte Meßfehler ist jedoch noch tragbar, weil die Sauerstoffabsolutwerte vergleichsweise groß sind.

In *Bild 2* ist die Sauerstoffaktivität in Abhängigkeit von dem Kohlenstoffgehalt aufgetragen. Auch bei dieser Un-

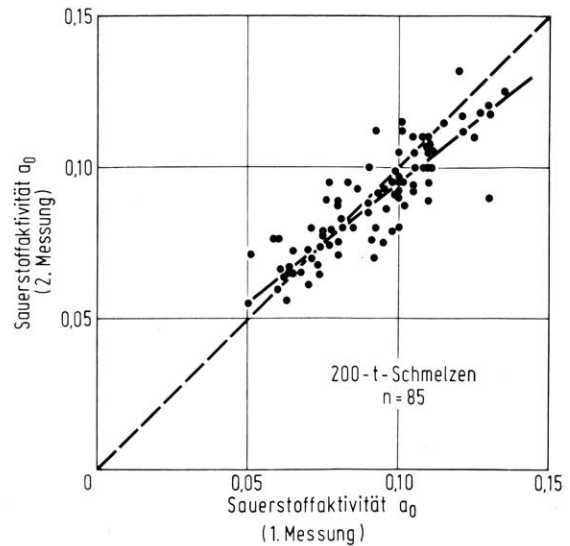


Bild 1. Elektrochemische Sauerstoffmessung im liegenden Konverter vor (Messung 1) und nach mehrmaligem Konverterschwenken (Messung 2) [nach <sup>10)</sup>]

Figure 1. Electrochemical measurement of oxygen concentration in the tilted converter (measurement 1) and after repeated tilting of the converter (measurement 2) [according to <sup>10)</sup>]

tersuchung handelt es sich um Messungen in einem LD-Konverter mit 200 t Abstichgewicht<sup>9)</sup>. Beurteilt nach dem [C]-[O]-Gleichgewicht für 1600°C und  $(p_{CO} + p_{CO_2}) = 1$  atm, sind nahezu sämtliche Schmelzen an Kohlenmonoxid übersättigt.

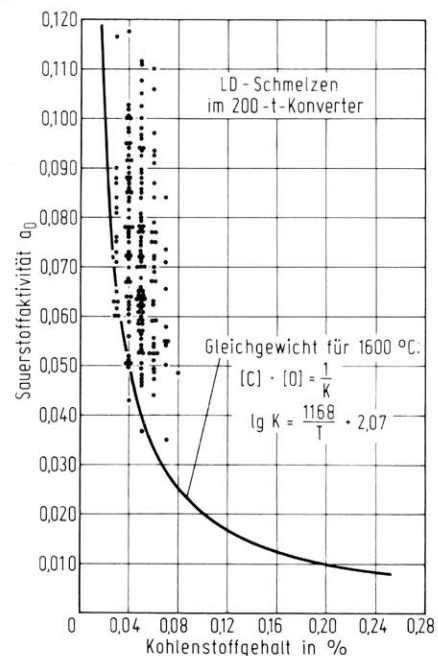


Bild 2. Elektrochemische Sauerstoffmessung im LD-Konverter nach Blasen-de [nach <sup>9)</sup>]

Figure 2. Electrochemical measurement of oxygen activity in the LD converter after termination of blow [according to <sup>9)</sup>]

Von besonderer metallurgischer Bedeutung ist das Ergebnis, daß die Sauerstoffaktivitäten in weiten Grenzen schwanken können: Bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,04% zum Beispiel liegt die Sauerstoffaktivität zwischen 0,05 und 0,12. Hieraus folgt unmittelbar, daß aus der Kohlenstoffanalyse ein Rückschluß auf den Oxidationszustand der Schmelze nicht möglich ist. Folglich ist auch die Bemessung der Desoxidationsmittelmengen für die Abstichzugabe nach dem Kohlenstoffgehalt nicht sinnvoll. Umgekehrt sind auch Rückschlüsse aus Sauerstoffmessun-

gen auf den Kohlenstoffgehalt der Schmelze nur mit Einschränkungen zulässig. Aus Bild 2 ist abzulesen, daß bei Sauerstoffaktivitäten, die 0,04 übersteigen, der Kohlenstoffgehalt mit Sicherheit unter der Grenze von 0,08% liegt. Diese Information kann unter besonderen betrieblichen Bedingungen eine Hilfe für die sofort zu treffende Entscheidung sein, ob eine Schmelze nachgeblasen oder abgegossen werden soll<sup>8)</sup>.

Die nach Bild 2 in weiten Grenzen schwankenden Sauerstoffaktivitäten von Konverterschmelzen bedingen ein unkontrolliertes Ausbringen an Desoxidations- und Legierungselementen bei der Abstichzugabe. Untersuchungen über den Abbrand von Aluminium haben ergeben, daß die Streuung im Aluminiumgehalt von rd.  $\pm 0,040$  auf rd.  $\pm 0,025\%$  abnimmt, wenn der Schmelze auf den Sauerstoffgehalt abgestimmte Aluminiummengen zugesetzt werden<sup>9)</sup>. Eine über dieses Ergebnis hinausgehende Einnengung der chemischen Zusammensetzung wird nur möglich sein, wenn man das Mitlaufen von Schlacke beim Konverterabstich verhindert und das Einbringen von Aluminium in die Schmelze verbessert. An dieser Stelle zeigt sich deutlich, daß gleichermaßen Fortschritte in der Meßtechnik als auch Fortschritte in der Verfahrenstechnik notwendig sind, um metallurgische Probleme lösen zu können.

Eine enge und reproduzierbare Kopplung zwischen Kohlenstoffgehalt und Sauerstoffaktivität tritt dann ein, wenn die Frischreaktion unter ungehemmter Kohlenmonoxid-Blasenbildung abläuft. Derartige Bedingungen<sup>11) 12)</sup> können in Kleinkonvertern (Bild 3) oder auch in bodenblasenden Sauerstoffkonvertern vorliegen. Diese Ergebnisse sind vielleicht als Anregung geeignet, um eine Verfahrensweise mit enger Kopplung zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt auch für großtechnische LD-Konverter zu entwickeln.

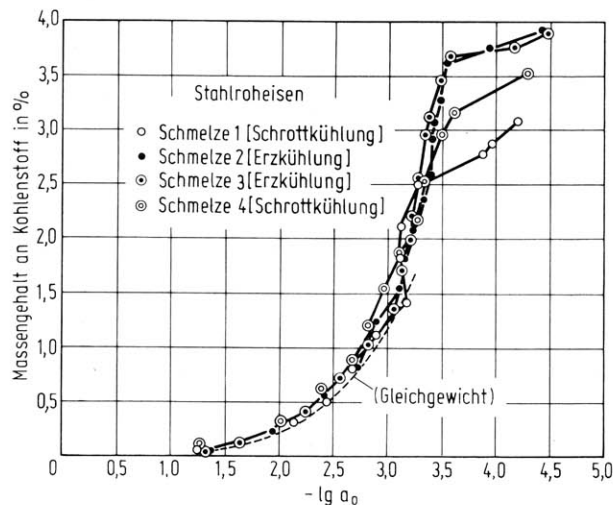


Bild 3. Zusammenhang zwischen Kohlenstoffgehalt und Sauerstoffaktivität beim Verblasen von Stahlroheisen [nach <sup>12)</sup>]

Figure 3. Correlation between carbon content and oxygen activity at blowing hot metal [according to <sup>12)</sup>]

### Elektrochemische Sauerstoffmessungen in Pffannen

Nach bisherigen Erfahrungen führt die Bemessung von Desoxidations- und Legierungsmittelmengen aufgrund der gemessenen Sauerstoffaktivität beim Abstich von Konvertern, Siemens-Martin-Öfen und Elektroöfen zu einer deutlich verbesserten Treffsicherheit in der Schmelzenzusammensetzung. Die Einstellung enger Grenzen in der chemischen Zusammensetzung sollte jedoch Aufgabe einer vielseitigen Pffannenmetallurgie sein. Für Schmelzenkorrekturen müssen Einrichtungen vorgesehen werden, die

neben dem Einbringen von Zuschlagstoffen in die Schmelze auch deren vollständige Auflösung und Verteilung bewirken. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß kieselsäurehaltige Feuerfestzustellungen und oxidierende Abdeckschlacken vielfältige Reaktionen mit der umgewälzten Pffannenschmelze eingehen können. Der Trend zu einer folgerichtigen Pffannenmetallurgie ist in den Stahlwerken seit längerer Zeit zu beobachten. Dabei ist zu erwarten, daß die elektrochemische Sauerstoffmeßtechnik diesen Trend verstärken und die Möglichkeiten der Pffannenmetallurgie durch Beherrschung der Sauerstoffbewegung wesentlich erweitern wird.

Im Vergleich zu Stahlerzeugungsreaktoren müssen in Pffannen in der Regel sehr viel kleinere Sauerstoffgehalte gemessen werden, die bei aluminiumberuhigten Schmelzen nur noch 30 bis 1 ppm betragen. Die Messung derart kleiner Gehalte an gelöstem Sauerstoff hat beträchtliche Probleme aufgeworfen, die heute dank einer intensiven Zusammenarbeit zwischen Metallurgen und Zellenproduzenten durch eine gezielte Weiterentwicklung der Sonden weitgehend gelöst sind<sup>13) bis 17)</sup>. Aus verschiedenen Untersuchungen ist abzuleiten, daß auch für diesen Anwendungszweck ein Übergang von Festelektrolyten aus stabilisiertem  $ZrO_2$  zu solchen aus dotiertem  $ThO_2$  nicht zwingend notwendig sein wird.

In Bild 4 sind Ergebnisse zahlreicher Messungen verschiedener Verfasser an aluminiumberuhigten Stahlschmelzen in sauren und basischen Zustellungen wiedergegeben<sup>9) 15) 16) 18)</sup>. Zum Vergleich wurde in das Bild auch die Linie für das  $[Al]-[O]-(Al_2O_3)$ -Gleichgewicht eingetragen<sup>19) 20)</sup>. Die Meßwerte liegen oberhalb der Gleichgewichtslinie. Die Abweichung vom Gleichgewicht kann vielfältige Ursachen haben: Die Messung wird verfälscht, wenn die elektrochemische Zelle infolge unzureichender Qualität parasitären Sauerstoff an den Meßfleck abgibt<sup>13) bis 15)</sup>. Weiterhin können Schmelzeninhomogenitäten die Ursache für streuende Meßergebnisse sein, wenn am Ort der Probenahme und am Ort der EMK-Messung unterschiedliche Sauerstoffaktivitäten und Aluminiumgehalte vorliegen, was bei sauren Pffannenauskleidungen immer zu berücksichtigen ist. Die sich hieraus ergebenden Fehler können die beachtliche Streubreite der in Bild 4

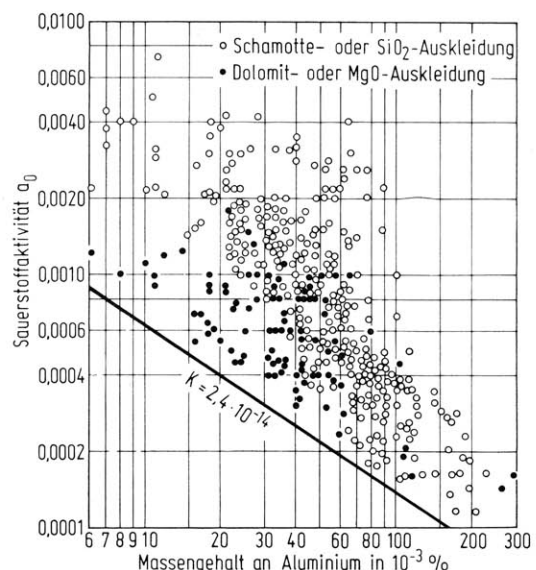


Bild 4. Einfluß der Feuerfestzustellung auf die gemessenen Sauerstoffaktivitäten aluminiumberuhigter Stahlschmelzen [nach <sup>9) 15) 16) 18)</sup>]

Figure 4. Influence of the refractory lining on the measured oxygen activities of aluminum-killed steelmelts [according to <sup>9) 15) 16) 18)</sup>]

gezeigten Meßergebnisse nur zum Teil erklären. Als mögliche weitere Begründung ist in Betracht zu ziehen, daß Sauerstoff im übersättigten Zustand in der Schmelze gelöst verbleibt<sup>21)</sup> und es daher Maßnahmen metallurgischer Art bedarf, definierte Sauerstoffaktivitäten in aluminiumhaltigen Schmelzen einzustellen. Als erster Hinweis hierauf ist aus Bild 4 zu entnehmen, daß sich in Pfannen mit thermodynamisch stabiler, feuerfester Auskleidung wie MgO oder Dolomit niedrigere Sauerstoffaktivitäten einstellen lassen als in Schamottepfannen.

Aber auch in Schamottepfannen läßt sich das Streuband durch Spülgasbehandlung und sorgfältige metallurgische Arbeitsweise einengen, wie in Bild 5 gezeigt ist. Die Messungen wurden mit beschichteten Sonderzellen in sauer zugestellten Pfannen am Spülstand einer Stranggießanlage vorgenommen. Aus dem Bild geht hervor, daß mit der EMK-Messung und einer untergelegten empirischen Eichung ein Gehalt an gelöstem Aluminium von 0,040% mit einer Standardabweichung von  $\pm 0,009\%$  gemessen werden kann. Bei der Beurteilung dieses Ergebnisses sollte berücksichtigt werden, daß auch die Bestimmung der Vergleichsgröße – nämlich der Gehalt an gelöstem Aluminium – Fehlern unterliegt. Eine weitere Einengung der Meßwertstreuung ist aus vorgenannten Gründen beim Einsatz basischer Pfannen zu erwarten.

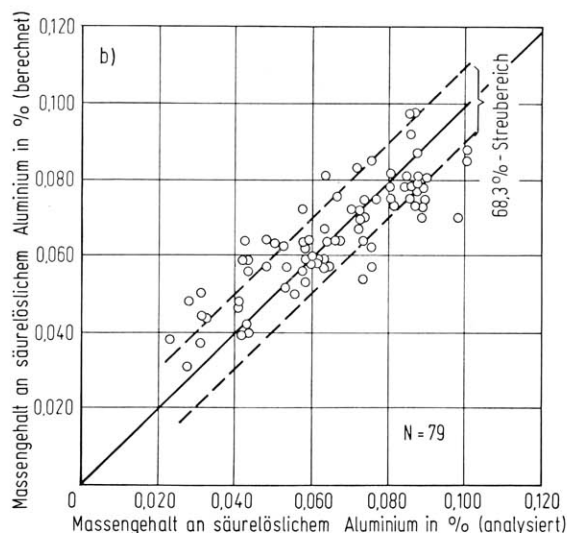
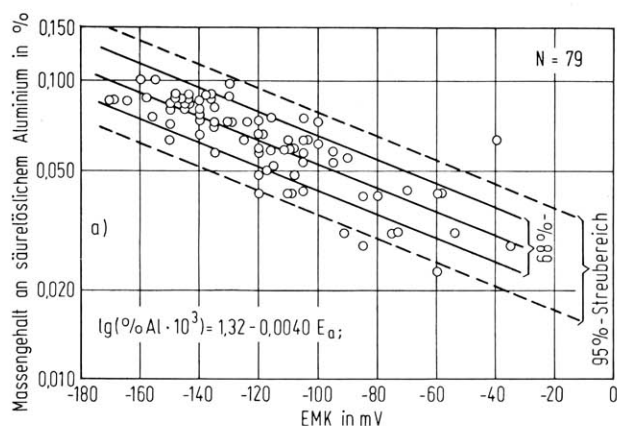


Bild 5. Elektrochemische Sauerstoffmessungen an aluminiumberuhigten Stahlschmelzen in der Pfanne [nach <sup>16)</sup>]; a) Zusammenhang zwischen EMK und Aluminiumgehalt, b) Vergleich berechneter und analysierter Aluminiumgehalte

Figure 5. Electrochemical measurements of oxygen concentration of aluminum-killed steelmelts in the ladle [according to <sup>16)</sup>]; a) correlation between EMF and aluminum content, b) comparison of calculated and analyzed aluminum contents

Bei der Erzeugung von halbberuhigtem Stahl ist die genaue Einstellung des Sauerstoffgehaltes der Schmelze von Bedeutung für die Oberflächenqualität der Blöcke und die Blockkopferstarrung. Zur Lösung dieses Problems kann die elektrochemische Sauerstoffmeßmethode auf verschiedene Art eingesetzt werden: Der erste Weg besteht darin, den Sauerstoffgehalt in der Gießpfanne zu messen und nach diesem Ergebnis die Kokillenzusätze an Silicium oder Aluminium festzulegen. Nach dem zweiten Weg werden mit dieser Meßmethode komplexe Desoxidationslegierungen entwickelt, die gegenüber Sauerstoff eine Pufferwirkung ausüben. In Bild 6 ist die Wirkungsweise einer Mn/Si/Al/C-Desoxidationslegierung aufgezeigt<sup>22)</sup>. Trotz sehr unterschiedlicher Anfangsgehalte an Sauerstoff wird nach Zugabe der Desoxidationslegierung ein einheitliches Sauerstoffniveau in der Schmelze erreicht.

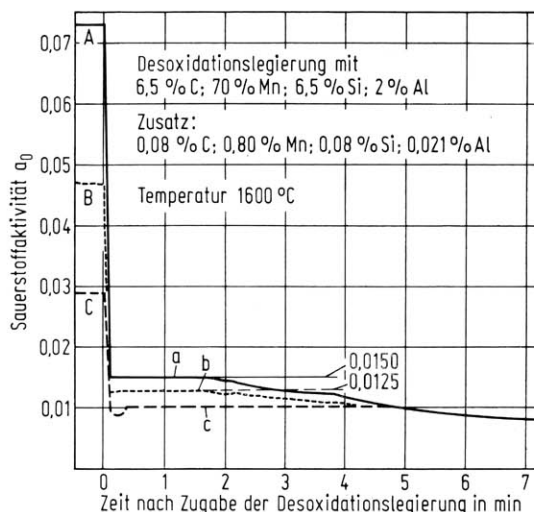


Bild 6. Pufferwirkung einer Mn-Si-Al-Desoxidationslegierung [nach <sup>22)</sup>]  
Figure 6. Buffer effect of a Mn-Si-Al desoxidation alloy [according to <sup>22)</sup>]

Beim Vergießen unberuhigter Stahlschmelzen werden der Ankochvorgang sowie die Dicke der blasenfreien Randzone der Blöcke von dem Abbau der Sauerstoffübersättigung in der Kokille bestimmt<sup>23)</sup> <sup>24)</sup>. Systematische Untersuchungen dieser Vorgänge mit der elektrochemischen Sauerstoffmeßtechnik liegen allerdings noch nicht vor.

### Kontinuierliche Sauerstoffmessungen

Die beschriebenen Probleme der Pfannenmetallurgie könnten mit einer kontinuierlichen Sauerstoffmessung genauer untersucht werden. Derartige Messungen sind bereits beim Vergießen von Kupfer<sup>25)</sup> <sup>26)</sup> sowie in Pilotanlagen von Natriumkühlkreisläufen<sup>27)</sup> <sup>28)</sup> Stand der Technik. Langzeitmessungen in Stahlschmelzen bereiten jedoch aus mehreren Gründen beträchtliche Schwierigkeiten. Die Zellen sind über einen längeren Zeitraum dem korrosiven und mechanischen Angriff der Schmelze ausgesetzt. Mischpotentiale, die Meßfehler verursachen, können sich ausbilden durch Störreaktionen mit dem Festelektrolyten. Diese Reaktionen umfassen Ablagerungen von Oxidsuspensionen aus der Schmelze, Anlösungen der Sinterhilfsmittel und Korngrenzsubstanz sowie Reaktionen mit den üblicherweise verwendeten Metall-Metalloxid-Referenzgemischen im Inneren der Zelle. Diese Probleme sind heute erst in den einfachsten Grundzügen geklärt<sup>29)</sup> bis <sup>31)</sup> und bedürfen in Zukunft einer intensiven Forschungstätigkeit.

Aus den genannten Gründen sind bisher Langzeitmessungen überwiegend in Laboratorien unter möglichst definierten Bedingungen durchgeführt worden<sup>11)</sup> <sup>12)</sup> <sup>22)</sup>. Die Bilder



3 und 6 sind kennzeichnende Beispiele für diese Arbeitsweise. Es liegen aber auch Betriebsuntersuchungen vor, bei denen eine Langzeitzelle 700 mm über dem Boden einer 120-t-Gießpfanne eingebaut wurde<sup>32) bis 34)</sup>. In Bild 7 sind Meßergebnisse an zwei Schmelzen dargestellt. Im ersten Fall wurde die Schmelze durch eine Argonspülung homogenisiert; von Gießbeginn bis Gießende bleibt die Sauerstoffaktivität der Schmelze auf einem festen Wert von rd. 0,0025. Wenn auf eine Argonspülung verzichtet wird und große Legierungsmittelmengen auf unweckmäßige Art eingebracht werden, sind Inhomogenitäten in der Schmelze und damit Ungleichmäßigkeiten im Erzeugnis von Block zu Block zu erwarten, wie sich aus dem Gießverlauf der zweiten Schmelze nach Bild 7 unmittelbar ableiten läßt. Auch an diesem Beispiel zeigt sich, daß metallurgisch bedeutsame Schmelzeninhomogenitäten mit EMK-Messungen leicht festzustellen sind.

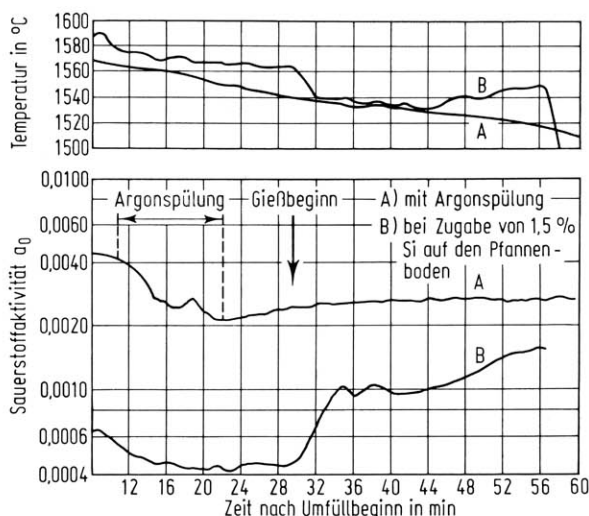


Bild 7. Verlauf der kontinuierlich gemessenen Sauerstoffaktivität und der Temperatur der Schmelze während des Vergießens aus einer 120-t-Pfanne bei unterschiedlicher Homogenisierung

Figure 7. Curves of the continuously measured oxygen activity and of the temperature of the melt during pouring from a 120-ton ladle at different homogenization

Die kontinuierliche Bestimmung des Sauerstoffpotentials kann durch einen Kunstgriff beträchtlich erleichtert werden, indem man die Messung in einer Hilfsphase bei niedrigen Temperaturen vornimmt<sup>35)</sup>. Dies ist zum Beispiel möglich im Abgasstrom einer Vakuumfrischanlage<sup>36)</sup>. Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß das Abgas in gleichgewichtsähnlicher Beziehung zur Schmelzenzusammensetzung steht. Deshalb kann der Frischverlauf von kohlenstoffhaltigen Eisenschmelzen mit hohen Gehalten an Chrom und Nickel nach der EMK einer elektrochemischen Gaszelle überwacht und gesteuert werden, wie aus Bild 8 hervorgeht. Mit Beginn des Sauerstoffblasens steigt die EMK steil an, weil das Abgas bei hohen Kohlenstoffgehalten der Schmelze überwiegend aus Kohlenmonoxid besteht. Bei Erreichen des „kritischen“ Kohlenstoffgehaltes um 0,04% setzt die Verschlackung von Chrom ein, wobei die Sauerstoffausnutzung zurückgeht und die Zellen-EMK steil absinkt. Zu diesem Zeitpunkt wird das Sauerstoffblasen beendet. Unter vermindertem Druck setzt dann ein Nachkochen der Schmelze mit gelöstem Sauerstoff ein, was sich durch ein nochmaliges Ansteigen der EMK bemerkbar macht. Die Messungen verlaufen störungsfrei, wenn die Schmelze fortlaufend durch einen Argonspülstrom umgewälzt wird, um Siedeverzüge zu vermeiden.

| Stahlsorte X 2 CrNi 18 9  |      |      |       |      |        |
|---------------------------|------|------|-------|------|--------|
| Zusammensetzung           | % C  | % Si | % Cr  | % Ni | T (°C) |
| vor der Vakuumbehandlung  | 0,86 | 0,12 | 19,20 | 9,46 | 1550   |
| am kritischen Punkt       | 0,04 | 0,10 | 18,40 | 9,42 |        |
| nach der Vakuumbehandlung | 0,01 | 0,10 | 18,70 | 9,60 | 1710   |
| nach der Desoxidation     | 0,01 | 0,30 | 18,95 | 9,58 | 1720   |

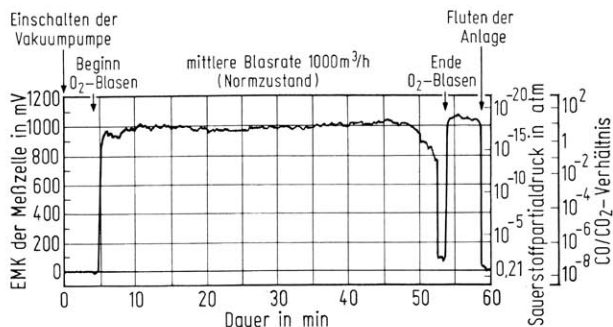


Bild 8. EMK-Verlauf der Meßzelle während des Vakuumfrischens einer Chrom-Nickel-Schmelze mit niedrigem Siliciumgehalt [nach 36)]

Figure 8. EMF of the measuring cell during vacuum refining of a chromium-nickel melt with low silicon content [according to 36)]

### Schlußfolgerungen

Die elektrochemische Sauerstoffmeßmethode hat einen Entwicklungsstand erreicht, der Messungen im gesamten für die Stahlmetallurgie bedeutsamen Konzentrationsbereich von 1 bis 1500 ppm Sauerstoff zuläßt. Das Schwerkrieg der augenblicklichen Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet liegt in der Mechanisierung der Zellentau- chung, in der Entwicklung digitaler Anzeigeeinheiten und in der weiteren Verbesserung der Festelektrolyte.

An Stahlerzeugnisse werden steigende Anforderungen in bezug auf Gleichmäßigkeit in den technologischen Kennwerten und in bezug auf engere Analysentoleranzen gestellt. Diese Forderungen werden nur durch eine konsequente Pfannenmetallurgie zu erfüllen sein. Die ausgewählten Beispiele in diesem Bericht zeigen, daß die elektrochemische Sauerstoffmeßtechnik wertvolle Hilfe auf diesem Weg leisten kann. Dabei scheint die Meßtechnik sowohl der Verfahrenstechnik als auch der Metallurgie bereits vorausgeeilt zu sein.

\* \* \*

Den Herren Gerd Bernsmann, Völklingen; Peter Hammer- schmid, Duisburg; Dieter Janke, Düsseldorf; Gustav Mahn, Salzgitter, und Helmut Richter, Oberhausen, sei für die Unterstützung bei der Abfassung des Berichtes besonders gedankt.

### Zusammenfassung

Die neu entwickelten elektrochemischen Sauerstoffkon- zentrationszellen sind vom Prinzip her für die Automatisie- rung und Optimierung der Stahlerzeugungsverfahren be- sonders geeignet. Zum einen ist die Zeitverzögerung zwi- schen Betriebspunkt und Meßsignal gering, und zum an- deren sind fast alle metallurgischen Reaktionen bei der Stah- lherzeugung mit dem in der Schmelze gelösten Sauerstoff verknüpft. Allerdings kann die Information „Sauerstoffak- tivität“ nur dann voll genutzt werden, wenn Eingriffsmög- lichkeiten in den Prozeßablauf zur Steuerung dieser Größe vorhanden sind. Die neue Meßmethode hat einige bisher nur unbefriedigend gelöste Probleme der Stahlmetallurgie besonders deutlich werden lassen. Hierzu gehören Schmel- zeninhomogenitäten, Übersättigungen an Sauerstoff und Reaktionen mit feuerfesten Stoffen und Schlacken. Die Möglichkeiten dieser neuen Meßmethode sind heute bei weitem noch nicht ausgeschöpft.

## Summary

The newly developed oxygen concentration cells are well suited for automation and optimization of steelmaking processes. There is a short time delay between the actual state of the melt and the measuring signal and almost all metallurgical reactions of steelmaking are linked with the oxygen dissolved in liquid steel. However, the information „oxygen activity“ can be fully utilized only, when this variable can be controlled during the process. The EMF probes revealed some problems of steel metallurgy so far unsatisfactorily solved, for example inhomogeneities of the melt, supersaturations of oxygen and reactions with refractories and slags. The possibilities of this new measuring method are by far not yet fully utilized today.

## Schrifttum

- <sup>1)</sup> Steffen, R.: Stahl u. Eisen 94 (1974) S. 547/51.
- <sup>2)</sup> Richards, S. R.: BHP techn. Bull. 18 (1974) Nr. 2, S. 24/30.
- <sup>3)</sup> Stahl u. Eisen 95 (1975) S. 1048.
- <sup>4)</sup> Pluschkell, W., U. Pückoff, Ch. Gatellier u. M. Olette: Stahl u. Eisen 94 (1974) S. 539/42.
- <sup>5)</sup> Ihida, M., u. Y. Kawai: Trans. Iron Steel Inst. Japan 12 (1972) S. 269/75.
- <sup>6)</sup> Hartog, H. W. den, P. J. Kreyger u. H. Surinx: Iron & Steel Intern. 46 (1973) S. 332/34.
- <sup>7)</sup> Bansal, H.: Canad. metallurg. Quart. 12 (1973) S. 323/30.
- <sup>8)</sup> Hautecler, M., F. Anselin u. M. Dutrieux: Metallurg. Rep. CRM Nr. 39, 1974, S. 3/9.
- <sup>9)</sup> Schoop, J., W. Resch u. G. Mahn: Vorgetragen auf der 7. Internationalen LD-Arbeitstagung in Scunthorpe (Großbritannien) am 21. Mai 1975. – Dieselben: Stahl u. Eisen 96 (1976) S. 309/15.
- <sup>10)</sup> Risse, W., u. W. Pluschkell: Stahl u. Eisen demnächst.
- <sup>11)</sup> Fischer, W. A., u. D. Janke: Arch. Eisenhüttenwes. 42 (1971) S. 249/56.
- <sup>12)</sup> Ulrich, K.-H., u. K. Borowski: Arch. Eisenhüttenwes. 39 (1968) S. 259/63.
- <sup>13)</sup> Pluschkell, W.: Arch. Eisenhüttenwes. 46 (1975) S. 11/18.
- <sup>14)</sup> Slangen, B., u. H. W. den Hartog: Ironmaking & Steelmaking 3 (1976) Nr. 2, S. 64/70.
- <sup>15)</sup> Kreyger, P. J., B. Slangen u. H. W. den Hartog: Stahl u. Eisen 95 (1975) S. 393/98.
- <sup>16)</sup> Hagen, K., P. Hammerschmid, O. P. I. Curé u. T. P. C. Bollen: Stahl u. Eisen 95 (1975) S. 398/402.
- <sup>17)</sup> Gatellier, Ch., A. Jacquemot u. M. Olette: In: 147. Meeting of the Electrochemical Society, May 11–16, Toronto 1975.
- <sup>18)</sup> Richter, H.: Einstellung der Sauerstoffaktivitäten in aluminiumberuhigten Stählen. Gießen und Erstarren von Stahl. II. VDEh-Bericht Nr. 1 über das EGKS-Programm 6210–50. März 1975. S. 1/7.
- <sup>19)</sup> Gokcen, N. A., u. J. Chipman: J. Metals, Trans., 5 (1953) S. 173/78.
- <sup>20)</sup> Janke, D., u. W. A. Fischer: Arch. Eisenhüttenwes. 47 (1976) S. 195/98.
- <sup>21)</sup> Förster, E., u. H. Richter: Arch. Eisenhüttenwes. 39 (1968) S. 595/604.
- <sup>22)</sup> Bogdandy, L. von, E. Förster, W. Klapdar u. H. Richter: Stahl u. Eisen 89 (1969) S. 704/10.
- <sup>23)</sup> Stein, W., Th. Kootz u. K. Wick: Stahl u. Eisen 86 (1966) S. 1061/71.
- <sup>24)</sup> Selivanov, V. N., u. V. F. Korotkikh: Steel USSR 3 (1973) S. 487/89.
- <sup>25)</sup> Scholes, W. A.: Engng. min. J. 175 (1974) S. 82/85.
- <sup>26)</sup> Lockyer, P. C., u. L. J. Hens: Neue Hütte 20 (1975) S. 166/70.
- <sup>27)</sup> Kolodney, M., B. Minushkin u. H. Steinmetz: Electrochem. Technol. 3 (1965) S. 244/49.
- <sup>28)</sup> Isaacs, H. S.: J. electrochem. Soc. 119 (1972) S. 455/59.
- <sup>29)</sup> Wagner, C.: In: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering Bd. 4. 1966. S. 1/46.
- <sup>30)</sup> Goto, K. S., u. W. Pluschkell: In: Physics of electrolytes. Vol. 2. Ed. by J. Hladik. New York / London/San Francisco 1972. S. 539/622.
- <sup>31)</sup> Fischer, W. A., u. D. Janke: Metallurgische Elektrochemie. Düsseldorf u. Berlin/Heidelberg/New York 1975. S. 343/78.
- <sup>32)</sup> Bogdandy, L. von, E. Förster u. H. Richter: In: Kinetik metallurgischer Vorgänge bei der Stahlherstellung. Düsseldorf 1972. S. 421/37.
- <sup>33)</sup> Förster, E., W. Klapdar u. H. Richter: Arch. Eisenhüttenwes. 45 (1974) S. 405/12.
- <sup>34)</sup> Förster, E., W. Klapdar, H.-W. Rommerswinkel, E. Spetzler u. J. Wendorff: Stahl u. Eisen 94 (1974) S. 474/85.
- <sup>35)</sup> Schmalzried, H.: Vortrag gehalten im EMK-Arbeitskreis des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute am 8. Okt. 1975 in Düsseldorf.
- <sup>36)</sup> Pateisky, G., J. Otto u. H.-J. Fleischer: Internationaler Eisenhütten-technischer Kongreß, Brüssel/Düsseldorf 1976. Ber. Nr. 4.4.1.